

BQ

\* L6 ANSWER 8 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 117:261831 HCA

TI Laser recording material using secondary harmonic generation and recording method

IN Takeya, Yutaka

PA Teijin Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04214387	A2	19920805	JP 1990-409867	19901212

OS MARPAT 117:261831

AB Claimed are (1) recording medium having supported recording layer of .ltoreq.10  $\mu$ m thickness comprising a mixt. contg. colloidal super fine particle dispersion surface-treated by p-nitroaniline and a colloidal super fine particle dispersion surface-treated by X(Y)Ar(CH:CH)<sub>n</sub>CH:C(CN)CO<sub>2</sub>H (Ar = C<sub>5</sub>-14 arom. group; X, Y = R<sub>10</sub>, R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>N, R<sub>4</sub>S, nitrile, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>, OCOR<sub>6</sub>, CONR<sub>7</sub>R<sub>8</sub>, NR<sub>9</sub>COR<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>; R<sub>1</sub>-R<sub>11</sub> = H, C<sub>1</sub>-8 hydrocarbyl), (2) recording method comprising irradiating from a heat source on the recording layer and forming solid soln. without symmetry center on the irradiated area, and (3) reading record by detection of secondary harmonic generation from the solid soln. area described in 2 under beam irradiation. Thus, an Au colloidal dispersion treated with p-nitroaniline and an Au colloidal dispersion treated with 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-cyanopropenoic acid were mixed and applied onto a glass support to give the title recording material, which was irradiated with an IR laser to form record.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-214387

(43) 公開日 平成4年(1992)8月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 0 3 C 1/72		Z 8910-2H		
G 1 1 B 7/00		Q 9195-5D		
7/24		A 7215-5D		
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	Y
			審査請求 未請求 請求項の数6 (全 8 頁)	

(21) 出願番号 特願平2-409867

(22) 出願日 平成2年(1990)12月12日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

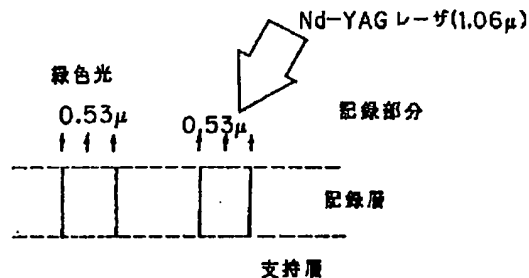
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 記録媒体及び記録方法

(57) 【要約】

【目的】従来の光記録材料が単一波長の強弱の判断による読み取りであることにより有していた問題点を、SHG発生を利用することにより、異波長光の判断を可能とし、精度を高める。

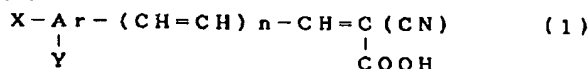
【構成】単独では対称中心を有する結晶構造をとってSHG活性を示さないが、互いに混合して固溶体を形成すると非対称となってSHG活性を示すようになるような2種以上の有機化合物を用い、それぞれの有機化合物を別個に超微粒子上にコーティングし、その超微粒子を基板上に塗布して10 $\mu$ m以下の記録層として形成した記録材料。書き込みは熱源照射、読み取りはSHGにより発生する1/2波長光による。



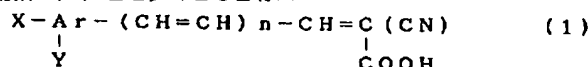
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

\*【化1】



【但し、nは0、1または、2を表わす。Arは、炭素数5-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R<sub>1</sub>-O-で表わされるエーテル基、R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> N-で表わされるアミノ基、R<sub>4</sub>-S-で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、-COOR<sub>5</sub>、-OCOR<sub>6</sub>で表わされるエステル基、-CONR<sub>7</sub> R<sub>8</sub>、-NR<sub>9</sub> COR<sub>10</sub>で表わされるアミド基、-R<sub>11</sub>で表わされる炭化水素基(R<sub>1</sub>~R<sub>11</sub>は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす)から選ばれる官能基で、同じでも、異なってもよい。】で表わされるカルボン酸で表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(1)と、p-ニトロアニリンで表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(2)とを少なくとも含有※



【但し、nは0、1または、2を表わす。Arは、炭素数5-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R<sub>1</sub>-O-で表わされるエーテル基、R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> N-で表わされるアミノ基、R<sub>4</sub>-S-で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、-COOR<sub>5</sub>、-OCOR<sub>6</sub>で表わされるエステル基、-CONR<sub>7</sub> R<sub>8</sub>、-NR<sub>9</sub> COR<sub>10</sub>で表わされるアミド基、-R<sub>11</sub>で表わされる炭化水素基(R<sub>1</sub>~R<sub>11</sub>は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす)から選ばれる官能基で、同じでも、異なってもよい。】で表わされるカルボン酸で表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(1)と、p-ニトロアニリンで表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(2)とを少なくとも含有※

【請求項6】 請求項5の記録方法により製造された記録化記録媒体に光線を照射し、当該固溶体を形成した部分から発生する第二高調波を検出することを特徴とする読み取り方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、情報分野における新規な非線形光学現象を利用した記録用媒体、並びに記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、各種の記録方法、媒体が検討されており、例えば、磁気の状態の変化を磁場で追跡する磁

※してなる混合超微粒子分散体が10μm以下の厚さの記録層として基板上に形成された記録媒体。

【請求項2】 コロイド状分散体を構成する超微粒子の直径が1ミクロン以下であることを特徴とする請求項1の記録媒体。

【請求項3】 超微粒子の少なくとも1種類が、金コロイドである請求項1又は2の記録媒体。

【請求項4】 コロイド状分散体が、銀コロイド、鉄コロイド、ポリマーラテックス、カゼインであることを特徴とする請求項1の記録媒体。

【請求項5】 下記一般式(1)

【化2】

気記録、磁気の状態を光の偏光で検知する光磁気記録、媒体の光学的変化を各種の方法で読み取る光記録等が存在する。本発明は、この内の光記録方法に関するものであり、さらに詳しくは、記録の形成方法に主として熱源を用い、媒体の固体構造の変化から派生する非線形光学、特に第二高調波発生に関する光学的な変化を利用した新規な記録媒体、記録方法に関するものである。

【0003】 一般に、光記録においては、ビットと呼ばれる基板平面上からの陥没形態、あるいは、バブルとよばれる熱膨張の形態形成等のできる平面構造の変化に起因する反射度の変化、あるいは、透過度の変化等光学的な変化を認識することで、情報の記録、及び読み取りを行うことが多い。しかしながら、この方法では、記録が形成された場所と、されてない場所との相対的な変化の割合は小さく、記録の読み取りにおける分解能が低いという欠点を有している。この欠点の理由の一つとして、読み取りの手段として認識される波長が記録部も非記録部も同一であり、単にその強度の変化を追跡しているものである点が挙げられる。

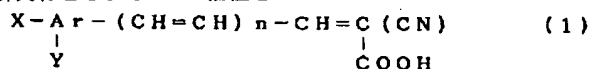
【0004】 かかる観点から、読み取りの光源の波長が、全く異なるものであれば、このような理由で発生する誤差は、大きく低減される可能性があり、信頼性の向上と共に、読み取り波長が短くなることで、1記録当りの分解能限界が増大することで、記録密度が向上することも期待される。

【0005】 本発明者は、かかる観点から鋭意検討した結果、非線形高調波の第二高調波発生の現象がかかる目的のために好適に用いられる可能性を見だし、特に、第二高調波発生を生起しない、対称中心のある材料を、適

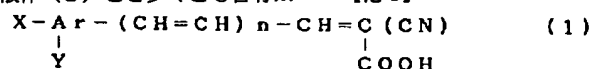
3

宜組み合わせ、熱を用いることで、新規な対称中心のない、即ち、第二高調波を発生する状態に変化させることで、ここから発生する1/2の波長の光を読み取ることで、上に述べた、欠点を克服した新しい記録媒体、記録方法が可能になるという本発明に到達した。

【0006】本発明によれば、単独では対称中心を有する結晶構造をとってSHG活性を示さないが、互いに混合して固溶体を形成すると非対称となってSHG活性を\*



【但し、nは0、1または、2を表わす。Arは、炭素数5-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R<sub>1</sub>-O-で表わされるエーテル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、N-で表わされるアミノ基、R<sub>4</sub>-S-で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、-COOR<sub>5</sub>、-OCOR<sub>6</sub>で表わされるエステル基、-CONR<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、-NR<sub>9</sub>、COR<sub>10</sub>で表わされるアミド基、-R<sub>11</sub>で表わされる炭化水素基（R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす）から選ばれた官能基で、同じでも、異なってもよい。】で表わされるカルボン酸で表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(1)と、p-ニトロアニリンで表面処理された超微粒子のコロイド状分散体(2)とを少なくとも含有※



【但し、nは0、1または、2を表わす。Arは、炭素数5-14の芳香族基を表わす。X、Yは、R<sub>1</sub>-O-で表わされるエーテル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、N-で表わされるアミノ基、R<sub>4</sub>-S-で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、-COOR<sub>5</sub>、-OCOR<sub>6</sub>で表わされるエステル基、-CONR<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、-NR<sub>9</sub>、COR<sub>10</sub>で表わされるアミド基、-R<sub>11</sub>で表わされる炭化水素基（R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>は、同一、または、異なる炭素数1-8の炭化水素基、または、水素原子を表わす）から選ばれた官能基で、同じでも、異なってもよい。】で表わされるカルボン酸であり、他の1種類が、p-ニトロアニリンであることを特徴とする。

【0010】奇妙なことに、これらのそれぞれの有機化合物単独では、対称中心を有する結晶構造をとり、非線形光学現象の一つである入射光の波長の半分の波長が発生する第二高調波発生（以下SHGと略す）を生起しないが、混合系を溶融混合することで、新しい非対称な構造を形成し、このためにSHGが活性となる。この現象は、全く新規な現象であり、通常は作製が困難なSHG発生材料を簡便に供給できるという新しい観点で、本発明者により別途出願されている。

【0011】一般式(1)において、Arは、炭素数5-14の芳香族基を示す。このArとしては、例えば、ビ

4

\*示すようになるような2種以上の有機化合物を用い、それぞれの有機化合物を別個に超微粒子上にコーティングし、その超微粒子を基板上に塗布して10μm以下の記録層として形成した記録材料が提供される。更に詳しくは本発明は、下記一般式(1)

【0007】

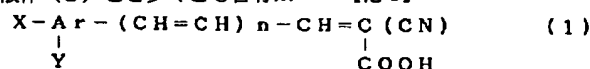
【化3】

※してなる混合超微粒子分散体が10μm以下の厚さの記録層として基板上に形成された記録媒体であり、かつ当該記録媒体の当該記録層に熱源を照射し、照射部分に対称中心のない固溶体を形成せしめることを特徴とする記録方法であり、かつ上記の記録方法により製造された記録化記録媒体に光線を照射し、当該固溶体を形成した部分から発生する第二高調波を検出することを特徴とする読み取り方法である。

【0008】本発明に述べる単独では対称中心を有する結晶構造を形成する有機化合物としては、少なくともその1種類が下記一般式(1)

【0009】

【化4】



リジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサントゲンから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼン、ナフタレンから誘導される基が好ましい。また一般式(1)において、X、Yは前記基を示すが、その具体例を挙げれば以下の通りである。

【0012】例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-プロピル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基等のアミノ基。

【0013】メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、フェニルチオ基等で表わされるチオエーテル基。

【0014】シアノ基、ニトロ基、Ar<sub>1</sub>の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、n-ブチルエステル基、フェニルエステル基、のようなCOOR<sub>5</sub>で表わされるエステル基、あるいは、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキ

5

シ基のようなOCOR<sub>1</sub>で表わされるエステル基。

【0015】Ar<sub>1</sub>の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニウムとアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、ジプロピルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリド基のようなCONR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で表わされるアミド基、あるいは、ホルミルアミド基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、ブチリルアミド基、ベンゾイルアミド基のようなNR<sub>1</sub>、COR<sub>1</sub>で表わされるアミド基。

【0016】あるいは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基のような炭化水素基が挙げられる。好適例は以下の通りである。

【0017】メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基で表わされるアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基等で表わされるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基。

【0018】Ar<sub>1</sub>の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基のようなCOOR<sub>1</sub>で表わされるエステル基、あるいは、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のようなOCOR<sub>1</sub>で表わされるエステル基。

【0019】Ar<sub>1</sub>の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニウムとアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のようなCONR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で表わされるアミド基、あるいは、ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のようなCR<sub>1</sub>、COR<sub>1</sub>で表わされるアミド基、あるいは、メチル基、エチル基、n-プロピル基のような炭化水素基である。

【0020】また、一般式(1)において、X、Yはいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は、-CH=CH-基とp-位または、o-位にあることが好ましく、共に水素原子以外の場合は、p-位、及びo-位にあることが好ましい。

【0021】非線形光学効果を高らしめるためには、分子構造として、大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式は、シアノ基、カルボキシル基を同一炭素原子上に存在させる。また、その分子分極が相互に干渉しあうためには、共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは、第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このために、共役長は余り長くはならない。

【0022】一般式(1)で表わされるカルボン酸としては、例えば次の化合物を挙げることができる。

6

【0023】3-フェニル-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-アミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0024】3-(p-メトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ペンチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-n-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0025】3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-プロピルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-n-ペンチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-n-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-デカンチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0026】3-(p-シアノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-メチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0027】3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(o-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2-

ーシアノプロベノン酸、3- (p-ジブチルアミドフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0028】3- (p-アセチルアミノフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、3- (p-プロピオニルアミノフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0029】3- (p-メチルフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、3- (p-エチルフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、3- (p-プロピルフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、3- (p-ブチルフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、3- (p-n-ペンチルフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、3- (p-n-ヘキシルフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、3- (p-デカンフェニル) - 2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；で表わされる置換フェニル 2-シアノプロベノン酸誘導体。

【0030】2-シアノ-5-フェニル-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジメチルアミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジエチルアミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジプロピルアミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジブチルアミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-モノメチルアミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-アミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0031】2-シアノ-5- (p-メチルオキシフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-エチルオキシフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-プロピルオキシフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ブチルオキシフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0032】2-シアノ-5- (p-メチルチオフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-エチルチオフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-プロピルチオフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ブチルチオフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0033】2-シアノ-5- (p-シアノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0034】2-シアノ-5- (p-メチルオキシカルボニルフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-エチルオキシカルボニルフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-プロピルオキシカルボニルフェニル) - 2, 4-ペンタジエ

ン酸、2-シアノ-5- (p-ブチルオキシカルボニルフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0035】2-シアノ-5- (p-ニトロフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0036】2-シアノ-5- (p-ジメチルアミドフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジエチルアミドフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジプロピルアミドフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ジブチルアミドフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-モノメチルアミドフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-アミドフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0037】2-シアノ-5- (p-アセチルアミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-プロピオニルアミノフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0038】2-シアノ-5- (p-メチルフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-エチルフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-プロピルフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5- (p-ブチルフェニル) - 2, 4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；で表わされる置換フェニル 2-シアノ-2, 4-ペンタジエン酸誘導体。

【0039】2-シアノ-7-フェニル-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-ジメチルアミノフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-ジエチルアミノフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-ジプロピルアミノフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-ジブチルアミノフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-モノメチルアミノフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-モノエチルアミノフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0040】2-シアノ-7- (p-メチルオキシフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-エチルオキシフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-プロピルオキシフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7- (p-ブチルオキシフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0041】2-シアノ-7- (p-メチルチオフェニル) - 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7

—(p-エチルチオフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルチオフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルチオフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0042】2-シアノ-7-(p-シアノフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体。

【0043】2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオキシカルボニルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0044】2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピオニルオキシフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタニルオキシフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0045】2-シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミドフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミドフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミドフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジペンチルアミドフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミドフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミドフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体。

【0046】2-シアノ-7-(p-ニトロフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれのm-, o-置換誘導体。

【0047】2-シアノ-7-(p-メチルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルフェニル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれのm-, o-置換誘導体；で表わされるフェニル置換 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸誘導体。

【0048】3-(2-インドリル) — 2-シアノプロベノン酸、3-(3-インドリル) — 2-シアノプロベノン酸、3-(5-クロロ-3-インドリル) — 2-シアノプロベノン酸、2-シアノ-5-(2-インドリル

ル) — 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(3-インドリル) — 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-クロロ-3-インドリル) — 2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-7-(3-インドリル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-インドリル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-クロロ-3-インドリル) — 2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、等を好ましく挙げることができる。

【0049】本発明のコロイド状態分散系は、少なくとも1種類が金コロイドであることが好ましい。該分散系の構成は、すべて金コロイドであってもよいし、表面処理する有機材料の種類に応じて、銀コロイド、鉄コロイド、ポリマーラテックス、カゼインの中から適当に1種類、あるいは2種類以上を選んで組み合わせて用いることができる。

【0050】一般に、金コロイドは、超微粒子水分散系として得られる。その形態は、一般に、球状と考えられるが、本発明の遂行にあたっては、形状が大きく影響をあたえることはなく、平均的な粒子が1ミクロン以下であればよく、好ましくは、5nmから400nmであればよい。銀コロイドも同様の形状であればよい。ポリマーラテックスとして知られる合成高分子材料は、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリビニルトルエン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合架橋体、ビニルトルエン-t-ブチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの材料は、一般に球状に形成されていることが多く、以下に述べる本発明の目的から考えるに、粒子相互の接触面積が大きくなる点で、利するところが大きい。カゼインは、主として、牛乳タンパクを主成分として多くの構成成分を含み、特定のものを記述することはできない。しかし、特定できないことが分散材料としての効果を損なうものではない。

【0051】これらのコロイドを、表面処理するに際しては、上記有機材料である一般式(1)で示されるカルボン酸、あるいは、p-ニトロアニリンを、メタノール、エタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類に溶解させ、コロイド分散液に接触、充分な振盪を与えることで行われる。さらなる別の方法としては、特に、ポリマーラテックスの微粒子分散系には、上記有機物を粉碎した微粉末を用いるスプレードライ法により表面処理することも可能である。

【0052】一般に、コロイドの実効濃度は、安定性の観点から10wt%以下であることが多く、この点から上記有機物の量論比が大過剰にならないように配慮する必要がある。

【0053】また、これらのコロイドは、安定性が良好

でないことが多く、このような表面処理、薄膜形成、等の処理は、迅速に行うことが望ましい。

【0054】金コロイドを、塗布してなる薄膜は、金固有の光学的物性を示し、反射/吸収を示す。金は、可視光波長よりも長波長側に、大きな吸収を有することが知られている。即ち、金コロイドから形成された薄膜は、赤外波長光を吸収しこれを熱に変化させることが可能である。この吸収熱は、該コロイドを処理している対称中心を有する一般式(1)で示されるカルボン酸、および、p-ニトロアニリンからなる有機物層を溶解させ、この溶解された有機物の混合体が、冷却固化するに際して固溶体を形成し、この固溶体が対称中心のない固体構造となり、非線形光学効果のうち、第二高調波発生の現象を生起する。この溶解固化した状態で、読み取り光を照射すると、読み取り波長の半分の波長のSHGが発光し、これを読み取ることで、例えばビット状記録の有無を判断することができる。かかる本発明の特徴から、構成されるコロイドは必ずしもその表面の処理有機物が共有結合の形で強固に固着する必要はない。本発明によれば、通常の熱を駆動源にする光記録の方法のように、特別の波長に感応する感熱/感光色素を記録媒体系に別途添加する必要がなく、かかる添加材料による実効記録媒体濃度の減少という感度低下の抑制の観点、あるいは、成分比の最適点を探索するという余分の作製プロセスを必要とせず、産業技術上の視点からも大きい進歩が期待できる。

【0055】基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン等、一般の光記録材料の媒体に用いられるものであれば、なんら制限を受けることなく好適に用いられる。

【0056】記録手法としては、可視光の波長よりも長い波長の光を光源として用いているのであるから、このような赤外光のみならず、発熱体そのもの、例えば、サーマルヘッド等を用いることで、記録の書き込みを行うことも可能である。

【0057】

【実施例1】p-ニトロアニリンの1wt%のメタノール溶液0.1mlを作製し、これを粒系が10nmの市販の非標識ゴールドコロイドの水溶液15mlに加えて、よく振盪する。同様に5-(4-ジメチルアミノフェニル)ペンタジエン酸の1wt%のメタノール溶液0.1mlを作製し、同様に金コロイド溶液に加えてよ

く振盪する。このようにして得られた金コロイド混合溶液にポリカーボネート基板を浸漬し、垂直に保持して過剰の溶液を取り除いた後、窒素気流下で乾燥し、次いで異なる金コロイド溶液に浸漬し、風乾処理を繰り返して、2種類の表面処理がされた金コロイド薄膜を得た。この記録層をNd-YAGレーザの1.06μmの波長の光の焦点距離に設定し、記録層を移動させながらパルス状に光を照射した。次いで、焦点距離より記録面をはずして、記録面を動かしながらかつ出力を低くして同じ光源を連続的に照射したところ、前回のパルスで照射された場所から緑色の発光が観測された。

【0058】

【実施例2】実施例1と同様にp-ニトロアニリンの金コロイド溶液を作製した。3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸の1wt%のメタノール溶液を、ダウ社製のダウユニフォームラテックスパーテクルスのポリスチレン製(粒系85nm)の5%分散液に加えてよく振盪し、カルボン酸のポリマーラテックスコロイド分散液を調製した。基板として、表面親水処理されたガラスを用いて、金コロイド、次いでポリマーラテックスコロイドに浸漬風乾処理してガラス板状の記録層を形成した。これを、実施例1と同様に赤外レーザ光を照射し、しかるのちに記録された場所を低い出力のレーザ光で読み取ったところ、緑色の発光が観測された。

【0059】

【実施例3】実施例1と同様にp-ニトロアニリンの金コロイド溶液を作製した。3-(3-インドリル)-α-シアノプロベノン酸と等量の5-フェニル-2-シアノペンタジエン酸を含む2wt%のメタノール溶液を作製し、上記p-ニトロアニリンを含む金コロイド溶液に少しずつよく攪拌しながら加えた。得られる金コロイド分散液を手早く、ポリカーボネートフィルムの上に流延し、余分の溶液をよくきりとった後、窒素気流下で乾燥し、記録層フィルムを得た。このフィルムに、実施例1と同様のレーザ光照射、読み取りを行ったところ、緑色発光の記録ビットの存在が確認された。

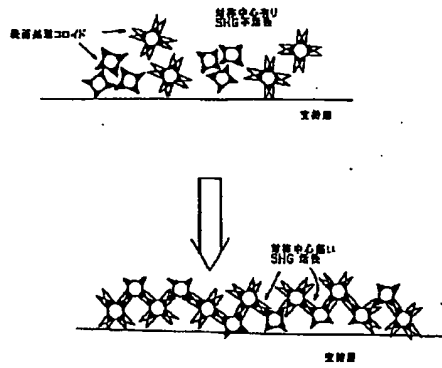
【図面の簡単な説明】

【図1】コロイド粒子表面処理の概念と溶解による固溶体形成の概念を示す。

【図2】本発明の実施例における記録層の基本構造と記録原理を示す。



【図1】



【図2】

